

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

2  
\* fhw  
11/9/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 8月18日

出願番号  
Application Number:

特願2000-248556

出願人  
Applicant(s):

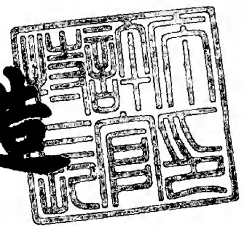
信越化学工業株式会社

JP 09/930693  
08/17/01

2001年 3月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3015963

【書類名】 特許願

【整理番号】 12022

【提出日】 平成12年 8月18日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C03B 20/00

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

    【氏名】 松尾 浩司

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

    【氏名】 大塚 久利

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

    【氏名】 代田 和雄

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

    【氏名】 毎田 繁

【特許出願人】

    【識別番号】 000002060

    【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079304

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107733

【弁理士】

【氏名又は名称】 流 良広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 合成石英ガラスの製造方法および合成石英ガラス並びに合成石英ガラス基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素ガス、水素ガスおよびシリカ製造原料ガスをバーナーから反応域に供給し、この反応域においてシリカ製造原料ガスの火炎加水分解によりシリカ微粒子を生成させると共に、上記反応域に回転可能に配置された基材に上記シリカ微粒子を堆積させて多孔質シリカ母材を作製し、この母材をフッ素化合物ガス含有雰囲気下で加熱・溶融ガラス化させて石英ガラスを得るフッ素含有合成石英ガラスの製造方法において、多孔質シリカ母材製造時に母材中心軸とバーナーから供給される原料炎の中心軸とのなす角度を  $90^{\circ} \sim 120^{\circ}$  の範囲とすることにより、密度が  $0.1 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$  の値を有し、その分布が  $0.1 \text{ g/cm}^3$  以内である母材を作製し、これをガラス化することを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、シリカ製造原料ガスとともにフッ素化合物ガスをバーナーから反応域に供給することを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の方法により得られた合成石英ガラスをさらに水素ガスを含む雰囲気下で加熱処理することを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項 4】 OH 基濃度が  $10 \text{ ppm}$  以下で、その分布が  $1 \text{ ppm}$  以内であり、フッ素原子濃度が  $500 \text{ ppm}$  以上で、その分布が  $500 \text{ ppm}$  以内であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の方法により得られた合成石英ガラス。

【請求項 5】  $633 \text{ nm}$  の波長を有する光の屈折率分布が  $5 \times 10^{-4}$  以下であることを特徴とする請求項 4 記載の合成石英ガラス。

【請求項 6】  $633 \text{ nm}$  の波長を有する光の複屈折率が  $10 \text{ nm/cm}$  以下であることを特徴とする請求項 4 または 5 記載のフォトマスク用石英ガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、A r F、F<sub>2</sub>エキシマレーザーのような真空紫外光に対する透過率および屈折率が石英ガラス内で均一である光学用合成石英ガラスとその製造方法およびこれを使用したフォトマスク用合成石英ガラス基板に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

L S I 製造工程において主要な役割を果たすフォトリソグラフィ装置の材料には、高純度で紫外線透過性の高い石英ガラスが使用されている。

【0 0 0 3】

リソグラフィ装置における合成石英ガラスの役割は、シリコンウエハ上への回路パターンの露光、転写工程で用いられるステッパー用レンズ材料やフォトマスク（レチクル）基板材料である。

【0 0 0 4】

ステッパー装置は、照明系部、投影レンズ部、ウエハ駆動部から構成されており、光源から出た光を照明系が均一な照度の光としてフォトマスク上に供給し、投影レンズ部がフォトマスク上の回路パターンを正確かつ縮小してウエハ上に結像させる役割をもっている。これらの材料として要求される性能は、第一に光源からくる光の透過性の高いことである。

【0 0 0 5】

近年、L S I はますます多機能、高性能化しており、ウエハ上の素子の高集積化技術が研究開発されている。素子の高集積化のためには、微細なパターンの転写が可能な高い解像度を得る必要があり、解像度は（1）式で表すことができる。

【0 0 0 6】

$$R = k_1 \times \lambda / NA \quad (1)$$

R : 解像度

k<sub>1</sub> : 係数

$\lambda$  : 光源の波長

NA : 開口数

(1) 式によれば、高解像度を得る手段は2つ考えられる。1つは、開口数を大きくすることである。しかしながら、開口数を大きくするとそれにつれて焦点深度が小さくなるため、現状がほぼ限界と考えられている。もう1つの方法は、光源を短波長化することである。現在、光源として利用されている紫外線の波長は248nm (KrF) が主流であるが、193nm (ArF) への移行が急がれており、また将来的には157nm (F<sub>2</sub>) への移行が有力視されている。

#### 【0007】

しかしながら、高い紫外線透過性を有している石英ガラスであっても、200nm以下の真空紫外域では透過性がしだいに低下していき、石英ガラスの本質的な構造による吸収領域である140nm付近になると光を通さなくなる。

#### 【0008】

200nm以下の波長のいわゆる真空紫外域に使用する石英ガラス以外の素材としては、透過性のみであればフッ化物単結晶も使用可能と考えられるが、素材強度、熱膨張率、レンズおよびフォトリソマスク基板として使用するための表面研磨技術等、実用レベルで克服すべき問題が多い。

#### 【0009】

このため合成石英ガラスは、将来的にもステッパーを構成する素材として非常に重要な役割を期待されている。

#### 【0010】

本質吸収領域までの範囲における透過性は、石英ガラス内の欠陥構造の種類と濃度によって決まる。光源波長が157nmであるF<sub>2</sub>エキシマレーザーに関し  
ていえば、透過率に影響する主たる欠陥構造としてSi-Si結合およびSi-OH結合が存在する。Si-Si結合は酸素欠損型欠陥と言われ、吸収の中心波長を163nmにもつ。この酸素欠損型欠陥は、215nmに吸収帯を示すSi・欠陥構造(E' センター)の前駆体でもあるため、F<sub>2</sub>(157nm)ではもちろんのこと、KrF(248nm)やArF(193nm)を光源とする場合にも非常に問題となる。また、Si-OH結合は160nm付近に吸収帯を示す

。よって高い真空紫外線透過性を実現するためには、これらの欠陥構造を可能な限り低減させる必要がある。

#### 【0011】

これを解決するために従来の研究では、シリカ原料ガスの火炎加水分解により多孔質シリカ母材を作製し、これをフッ素化合物ガス雰囲気下で溶融ガラス化する方法がとられてきた。この方法により、石英ガラス中のSi-OH結合をなくし、Si-F結合を生成させることができる。Si-F結合は、石英ガラスのSi-O結合よりもバンドギャップが大きいため140nm以上で吸収帯をもたない。その上、結合エネルギーが大きいため耐紫外線性が良好であり、エキシマレーザー照射に起因するE' センターなどの常磁性欠陥の生成もみられない。

#### 【0012】

したがって、真空紫外線用の光学材料に好適な石英ガラスを得るには、石英ガラス内にSi-F結合を高濃度で生成させれば良い。その結果として、フッ素をドープした石英ガラスはF<sub>2</sub> (157nm) の真空紫外線に対して非常に高い透過性を示す。

#### 【0013】

しかしながら、従来の方法では、石英ガラス中に高濃度でSi-F結合が生成されるものの、得られたガラス塊（インゴット）の内部と外周部に濃度差が生じてしまう。そのため、真空紫外光の照射位置によって石英ガラスの透過率が異なるという透過率分布が発生している。

#### 【0014】

従来の方法では、この問題に関して十分には解決されておらず、透過率分布の均一な石英ガラスを得ることが困難であった。

#### 【0015】

石英ガラス内の透過率に不均一性が生じると、これをフォトマスク用の基板材料に使用した場合、転写する像が一部ぼやけてしまい、材料としての使用が困難になる。また、フッ素濃度の不均一性は透過率だけでなく屈折率の不均一性を生じさせる。基板中の屈折率分布の増大も同様に正確な像の転写を妨げる。

#### 【0016】

以上の理由から、真空紫外光用の光学材料として有用な、高い透過性を有し、透過率と屈折率分布が均一で、複屈折率の低いフォトマスク用石英ガラス基板の開発が強く望まれている。

## 【 0 0 1 7 】

本発明は、上記要望に応えたもので、透過性が高く、透過率と屈折率分布が均一な合成石英ガラスの製造方法、およびこれによって得られた合成石英ガラス、合成石英ガラス基板を提供することを目的とする。

## 【 0 0 1 8 】

## 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、透過率分布等の原因と考えられるフッ素濃度の不均一性は主として多孔質シリカ母材の密度分布にあることを見出した。つまり、母材密度によってフッ素のドーピング速度が変わるため、母材が密度分布を有した場合、ドーピングされたフッ素原子濃度が部分的に異なっていたのである。これに対して、密度が均一な母材をバーナー角度を規定することにより得、これをガラス化することによりフッ素濃度の均一な石英ガラスを得ることができること、また、石英ガラス中のOH基濃度を10ppm以下で均一にし、フッ素原子濃度を500ppm以上で均一にすることにより、200nm以下の真空紫外光に対して高い透過性を有しながら透過率および屈折率が均一な石英ガラスを得ることができること、さらにこれらの方法により得られた石英ガラスを熱処理することにより、複屈折率を低減させることができ、その結果、F<sub>2</sub>エキシマレーザー用などの光学部材として有用な合成石英ガラスを得ることができることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

## 【 0 0 1 9 】

即ち、本発明は、下記合成石英ガラスの製造方法を提供する。

## 【 0 0 2 0 】

(1) 酸素ガス、水素ガスおよびシリカ製造原料ガスをバーナーから反応域に供給し、この反応域においてシリカ製造原料ガスの火炎加水分解によりシリカ微粒子を生成させると共に、上記反応域に回転可能に配置された基材に上記シリカ微粒子を堆積させて多孔質シリカ母材を作製し、この母材をフッ素化合物ガス含



有雰囲気下で加熱・溶融ガラス化させて石英ガラスを得るフッ素含有合成石英ガラスの製造方法において、多孔質シリカ母材製造時に母材中心軸とバーナーから供給される原料炎の中心軸とのなす角度を $90^{\circ} \sim 120^{\circ}$ の範囲とすることにより、密度が $0.1 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ の値を有し、その分布が $0.1 \text{ g/cm}^3$ 以内である母材を作製し、これをガラス化することを特徴とする合成石英ガラスの製造方法、

(2) (1)において、シリカ製造原料ガスとともにフッ素化合物ガスをバーナーから反応域に供給することを特徴とする合成石英ガラスの製造方法、

(3) (1)または(2)記載の方法により得られた合成石英ガラスをさらに水素ガスを含む雰囲気下で加熱処理することを特徴とする合成石英ガラスの製造方法、

(4) OH基濃度が $10 \text{ ppm}$ 以下で、その分布が $1 \text{ ppm}$ 以内であり、フッ素原子濃度が $500 \text{ ppm}$ 以上で、その分布が $500 \text{ ppm}$ 以内であることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項記載の方法により得られた合成石英ガラス、

(5)  $633 \text{ nm}$ の波長を有する光の屈折率分布が $5 \times 10^{-4}$ 以下であることを特徴とする(4)記載の合成石英ガラスからなるフォトマスク用石英ガラス基板、

(6)  $633 \text{ nm}$ の波長を有する光の複屈折率が $10 \text{ nm/cm}$ 以下であることを特徴とする(4)または(5)記載のフォトマスク用石英ガラス基板。

#### 【0021】

本発明によれば、上記の方法を利用することにより、 $200 \text{ nm}$ 以下の真空紫外光に対して高い透過性を有し、かつ透過率および屈折率分布等が均一で、複屈折率の低い合成石英ガラスを得ることができる。

#### 【0022】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

#### 【0023】

本発明は、真空紫外エキシマレーザーに対して有用なフッ素含有合成石英ガラスに係るものである。真空紫外光の透過率を高めるためには、石英ガラスにフッ

素原子をドーブし、ガラス構造内に Si-F 結合を生成させることが必要である。Si-F 結合の生成にともなって、真空紫外光を吸収する Si-Si 結合や Si-OH 結合が減少するからである。その上、Si-F 結合は結合エネルギーが大きいため耐紫外線性が良好である。

## 【 0 0 2 4 】

しかしながら、上述したように、従来法による合成石英ガラスは透過率分布が発生していることから、本発明者らは、まず透過率分布等の原因と考えられるフッ素原子濃度の不均一性について研究した。

## 【 0 0 2 5 】

石英ガラスへのドーブは、分子拡散から考えると密度の小さいほうがドーブされやすい。従来の方法では、母材の表面から進行するガラス化とともにフッ素ドーブがおこなわれるため、ドーブ中に表面のかさ密度が上昇しドーブ速度が次第に低下し、母材中心部でのドーブ濃度が低下してしまっていたと考えられていた。このため、中心部までドーブを行うために母材全体の密度を低くしたり、ガラス化時のフッ素濃度を上げたり、ドーブ時間を長時間取ることで対応されてきた。

## 【 0 0 2 6 】

しかしながら、低密度母材では 1 ロットあたりの生産量が少なく、フッ素濃度の上昇および長時間ドーブは高価なフッ素化合物ガスの使用量を増加させるので、コスト的に非常に問題がある。また、上記の処置によっても透過率分布は必ずしも均一にはならなかった。

## 【 0 0 2 7 】

本発明者らが得た知見によると、石英ガラス中に生じるフッ素濃度分布の主たる原因は、ガラス化する前の多孔質シリカ母材の密度分布にあることがわかった。従来条件で作製した多孔質シリカ母材について径方向の分布を調べたところ、一例として、外周→中心にかけて密度が低→高→低と変化していることがわかった。このため、フッ素ドーブの速度が母材密度とともに径方向で変化し、ガラス化した際のフッ素濃度の差を生じさせていたと考えられる。母材内の密度差が大きい場合にはドーブが中心まで十分にはなされず、母材の一部がガラス化しないうちに残っていることもあった。

## 【 0 0 2 8 】

これを解決するために、本発明者らは密度を均一にした母材を作製し、これをガラス化することによって均一なフッ素ドーブが行えらと考えたものである。

## 【 0 0 2 9 】

本発明における多孔質シリカ母材の製造方法は、酸素ガス、水素ガス及びシリカ製造原料ガス、好ましくはこれに加えて更にフッ素化合物ガスをバーナーから反応域に供給し、この反応域においてシリカ製造原料ガスの火炎加水分解によりシリカ微粒子を生成させると共に、上記反応域に回転可能に配置された基材に上記シリカ微粒子を堆積させて製造する。

## 【 0 0 3 0 】

かかる方法自体は公知であるが、本発明では、図 1 に示したように、多孔質シリカ母材 1 の中心軸 A と、バーナー 2 から噴出される原料炎の噴出方向中心軸 B とのなす角度  $\theta$  を  $90^{\circ} \sim 120^{\circ}$  の範囲に規定して母材を製造するものである。

## 【 0 0 3 1 】

これにより、従来母材の一部分に集中して照射されていた原料炎が母材の表面を覆うように照射されるようになり、その結果として密度が均一な多孔質シリカ母材を得ることができる。製造される多孔質シリカ母材の密度は、ガラス化時のフッ素ドーブの容易さから  $0.1 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$  で、 $0.1 \text{ g/cm}^3$  の分布の範囲内とする。より好ましくは、 $0.2 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$  で、 $0.05 \text{ g/cm}^3$  の分布の範囲内とする。この均一な密度分布を有する母材をフッ素化合物ガス雰囲気下で加熱・ガラス化することにより、石英ガラス中のフッ素原子濃度を均一にすることができ、透過率および屈折率分布が均一となる。なお、上記の多孔質シリカ母材の製造において、バーナーからシリカ製造原料ガスとともにフッ素化合物ガスを反応域に供給し、フッ素含有多孔質シリカ母材としてもよい。この場合、母材製造時にも均一なフッ素ドーブがおこなわれることになる。

## 【 0 0 3 2 】

本発明で使用するシリカ製造原料ガスとしては、四塩化ケイ素などのクロロシランやテトラメトキシシラン等のアルコキシシランなどの公知のケイ素化合物

が使用されるが、 $\text{Si}-\text{Cl}$ 結合は紫外線を吸収するため、 $\text{Cl}$ を含まないアルコキシシランが好ましい。フッ素化合物ガスとしては、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ などが選択されうる。

## 【0033】

加熱・溶融ガラス化も公知の方法が採用され、雰囲気としては上記フッ素化合物ガスやフッ素化合物ガスとヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスとの混合雰囲気とされる。この場合、フッ素化合物濃度は1 vol %以上とするのが好ましい。ガラス化の温度は1200℃以上が好ましく、より好ましくは1300℃～1500℃とする。ガラス化後は同炉内にて急冷、徐冷もしくは放冷にて室温まで冷却される。

## 【0034】

本発明でガラス化された石英ガラスは、大気中もしくは不活性ガス雰囲気中で熱処理（アニール）される。これにより熱歪が低減され、屈折率分布の均一性がさらに向上し、複屈折率も低くすることができる。アニールは、石英ガラスの徐冷点以上に加熱し、歪点以下まで徐冷される。なお、徐冷点及び歪点は石英ガラスのフッ素原子濃度等により決まるため、アニール温度はフッ素原子濃度等に応じて適切に設定される。歪点までの徐冷速度は、15℃/Hr以下が好ましく、より好ましくは10℃/Hr以下、さらに好ましくは5℃/Hr以下とする。

## 【0035】

上記の方法により得られた合成石英ガラスは、さらに水素ガスを含む雰囲気下で加熱処理することが好ましい。これはエキシマレーザの照射によって生成する可能性のある $\text{E}'$  センター等の構造欠陥を水素原子で補完するためにおこなうものである。

## 【0036】

本発明のガラス化方法で、これら常磁性欠陥の前駆体（つまり $\text{Si}-\text{Si}$ 結合など）はかなり低減されてはいるが、水素加熱処理によりなお一層紫外線耐性が強化される。

## 【0037】

水素加熱処理の方法も公知の方法、条件を採用し得、例えば水素ガスおよびヘ

リウム、アルゴン等の不活性ガス混合加圧雰囲気下、300～600℃で保持してフッ素含有石英ガラスに水素をドーピングする。ドーピング圧力は1～10MPa、水素濃度は1～3vol%が好ましい。

## 【0038】

なお、前記多孔質シリカ母材のフッ素化合物ガス雰囲気下でのガラス化工程、その後のアニールおよび水素ドーピングの工程は連続した工程として行うことも可能である。

## 【0039】

このようにして得られた合成石英ガラスおよび石英ガラス基板のOH基は、低濃度で均一に、具体的にはSi-OH結合による吸収の影響を低減させるために10ppm以下、より好ましくは1ppm以下、さらに好ましくは0.1ppm以下とする。また、フッ素原子濃度は500ppm以上で500ppm以内の分布、より好ましくは1000ppm以上で500ppm以内の分布、さらに好ましくは1000ppm以上で300ppm以内の分布とする。

## 【0040】

上記のフッ素濃度分布の調節は、従来の技術であるガラス化時の温度条件等の調節では困難であり、密度の均一な多孔質シリカ母材を使用することで達成される。

## 【0041】

屈折率分布は、たとえば波長633nmの光では $5 \times 10^{-4}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-4}$ 以下とする。屈折率分布はガラス化後に上記の値になることが好ましいが、アニール後に上記の値を達成してもよい。アニール後の複屈折率は、たとえば波長633nmの光で10nm/cm以下が好ましい。より好ましくは5nm/cm以下とする。

## 【0042】

水素ドーピング後の石英ガラス中の水素原子濃度は、 $1 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上が好ましく、より好ましくは $3 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上、更に好ましくは $1 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上とする。

## 【0043】

## 【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、この実施例に記載されているガラス化温度などの条件は、この発明をその範囲に限定することを意味しない。

## 【0044】

## [実施例1]

$\text{H}_2$ ガスを  $3.5 \text{ m}^3/\text{Hr}$ 、 $\text{O}_2$ ガスを  $5.0 \text{ m}^3/\text{Hr}$ 、原料としてのテトラメトキシシランを  $1000 \text{ g}/\text{Hr}$  のガス条件で、円柱状の多孔質シリカ母材を酸水素火炎での加水分解により製造した。このとき、母材中心軸とバーナーから供給される原料炎の中心軸とのなす角度が  $110^\circ$  となるように調整した。

## 【0045】

得られた母材の密度を半径方向および長手方向について測定したところ、 $0.30 \sim 0.40 \text{ g}/\text{cm}^3$  の範囲の分布がみられた。上記と同条件で再度多孔質シリカ母材を作製し、これを高温ガラス化炉内において  $\text{SiF}_4$  雰囲気下で  $1400^\circ\text{C}$  まで昇温し、熔融ガラス化して合成石英ガラスを得た。この場合、炉内には  $\text{He}$  と  $\text{SiF}_4$  ガスを  $9:1$  で混合したガスを  $0.1 \text{ m}^3/\text{Hr}$  の流量で炉内に導入し、ガラス化には  $15$  時間を要した。

## 【0046】

この条件で製造した合成石英ガラスを成型し、高温大気炉にて  $1350^\circ\text{C}$  まで加熱しアニールした。徐冷速度は、 $1350^\circ\text{C}$  から  $800^\circ\text{C}$  までの間を  $10^\circ\text{C}/\text{Hr}$  でおこなった。

## 【0047】

これを  $6$  インチ角で厚さ  $1/4$  インチの基板にし、各物性値を測定した。

## 【0048】

透過率は真空紫外分光光度計、 $\text{OH}$ 基濃度は  $\text{FT-IR}$ 、屈折率分布は  $633 \text{ nm}$  の波長光のオイルオンプレート法、複屈折率は光ヘテロダイン干渉法にて測定した。フッ素濃度は  $\text{EPMA}$  法、水素分子濃度はラマン分光法にて測定した。

## 【0049】

その結果を表1に示す。フッ素原子濃度の分布は  $500 \text{ ppm}$  以内となり、透

過率も高い値で均一になった。

【0050】

〔実施例2〕

$H_2$ ガスを $3.5\text{ m}^3/\text{Hr}$ 、 $O_2$ ガスを $5.0\text{ m}^3/\text{Hr}$ 、原料としてのテトラメトキシシランを $1000\text{ g}/\text{Hr}$ 、 $SiF_4$ ガスを $0.03\text{ m}^3/\text{Hr}$ のガス条件で、円柱状のフッ素ドーブ多孔質シリカ母材を酸水素火炎での加水分解により製造した。このとき、母材中心軸とバーナーから供給される原料炎の中心軸とのなす角度が $100^\circ$ となるように調整した。

【0051】

得られた母材の密度を半径方向および長手方向について測定したところ、 $0.30\sim 0.35\text{ g}/\text{cm}^3$ の範囲の分布がみられた。上記と同条件で再度フッ素ドーブ多孔質シリカ母材を作製し、これを高温ガラス化炉内において $SiF_4$ 雰囲気下で $1400^\circ\text{C}$ まで昇温し、熔融ガラス化して合成石英ガラスを得た。この場合、炉内には $He$ と $SiF_4$ ガスを $2:1$ で混合したガスを $0.1\text{ m}^3/\text{Hr}$ の流量で炉内に導入し、ガラス化には15時間を要した。

【0052】

この条件で製造した合成石英ガラスを成型し、高温大気炉にて $1300^\circ\text{C}$ まで加熱しアニールした。徐冷速度は、 $1300^\circ\text{C}$ から $800^\circ\text{C}$ までの間を $5^\circ\text{C}/\text{Hr}$ でおこなった。次に上記石英ガラスを $H_2$ とヘリウムの混合雰囲気下、 $450^\circ\text{C}$ で $100\text{ Hr}$ 加熱処理した。この場合、 $H_2$ 濃度は $3\text{ vol}\%$ であり、加熱処理時の圧力は $10\text{ MPa}$ であった。

【0053】

水素ドーブ後に上記石英ガラスを6インチ角で厚さ $1/4$ インチの基板にし、各物性値を測定した。

【0054】

その結果を表1に示す。フッ素原子濃度の分布は $300\text{ ppm}$ 以内となり、透過率も高い値で均一になった。屈折率分布および複屈折率も良好な値が得られた。基板中央部の透過率曲線を図2に示す。

【0055】

## 【比較例 1】

実施例 1 と同じガス条件で、円柱状の多孔質シリカ母材を酸水素火炎での加水分解により製造した。このとき、母材中心軸とバーナーから供給される原料炎の中心軸とのなす角度が  $130^\circ$  となるように調整した。

## 【0056】

得られた母材の密度を半径方向および長手方向について測定したところ、 $0.20 \sim 0.40 \text{ g/cm}^3$  の範囲の分布がみられた。上記と同条件で再度多孔質シリカ母材を作製し、これを高温ガラス化炉内において  $\text{SiF}_4$  雰囲気下で  $1400^\circ\text{C}$  まで昇温し、熔融ガラス化して合成石英ガラスを得た。この場合、炉内には  $\text{He}$  と  $\text{SiF}_4$  ガスを  $2:1$  で混合したガスを  $0.1 \text{ m}^3/\text{Hr}$  の流量で炉内に導入し、ガラス化には  $15$  時間を要した。

## 【0057】

この条件で製造した合成石英ガラスを成型し、高温大気炉にて  $1300^\circ\text{C}$  まで加熱しアニールした。徐冷速度は、 $1300^\circ\text{C}$  から  $800^\circ\text{C}$  までの間を  $5^\circ\text{C}/\text{Hr}$  でおこなった。

## 【0058】

これを 6 インチ角で厚さ  $1/4$  インチの基板にし、各物性値を測定した。

## 【0059】

その結果を表 1 に示す。基板内のフッ素原子濃度の分布は大きく、透過率および屈折率分布も非常に大きい値となった。

## 【0060】

【表 1】

	透 過 率 (%) at 157.6nm	OH 基 濃 度 (ppm)	屈 折 率 分 布	複 屈 折 率 (nm/cm)	フ ッ 素 原 子 濃 度 (ppm)	水 素 濃 度 (分子/cm <sup>3</sup> )
実 施 例 1	83.2~ 84.0	< 0.1	$5 \times 10^{-4}$	< 10	8500~ 9000	—
実 施 例 2	84.0~ 84.5	< 0.1	$2 \times 10^{-4}$	< 5	11070~ 11300	$> 1 \times 10^{18}$
比 較 例 1	75.0~ 80.5	< 1.0	$1 \times 10^{-3}$	> 50	8200~ 11000	—

\* 屈折率分布および複屈折率は波長 633nm にて測定

## 【0061】

## 【発明の効果】



本発明によれば、バーナー角度を規定して密度の均一な多孔質シリカ母材を製造し、これをフッ素化合物ガス雰囲気下でガラス化することにより、200nm以下の真空紫外光に対して高い透過性を有し、かつ透過率および屈折率分布等が均一な合成石英ガラスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

多孔質シリカ母材の中心軸とバーナーから供給される原料炎の中心軸とのなす角度を表す説明図である。

【図 2】

実施例 2 で得た石英ガラス基板の中央部の透過率曲線である。

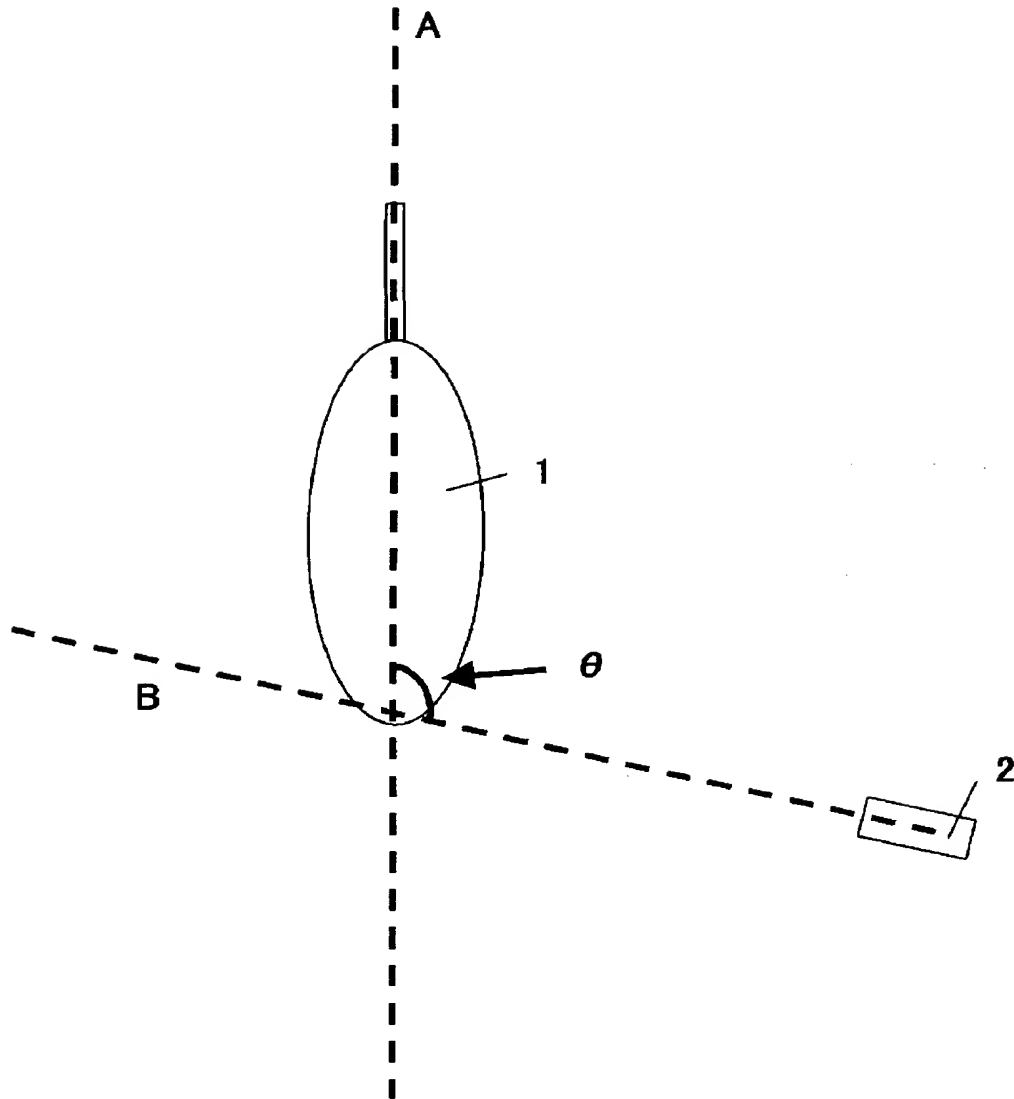
【符号の説明】

- 1 多孔質シリカ母材
- 2 バーナー
- A 多孔質シリカ母材の中心軸
- B バーナーから供給される原料炎の中心軸
- $\theta$  A と B がなす角度

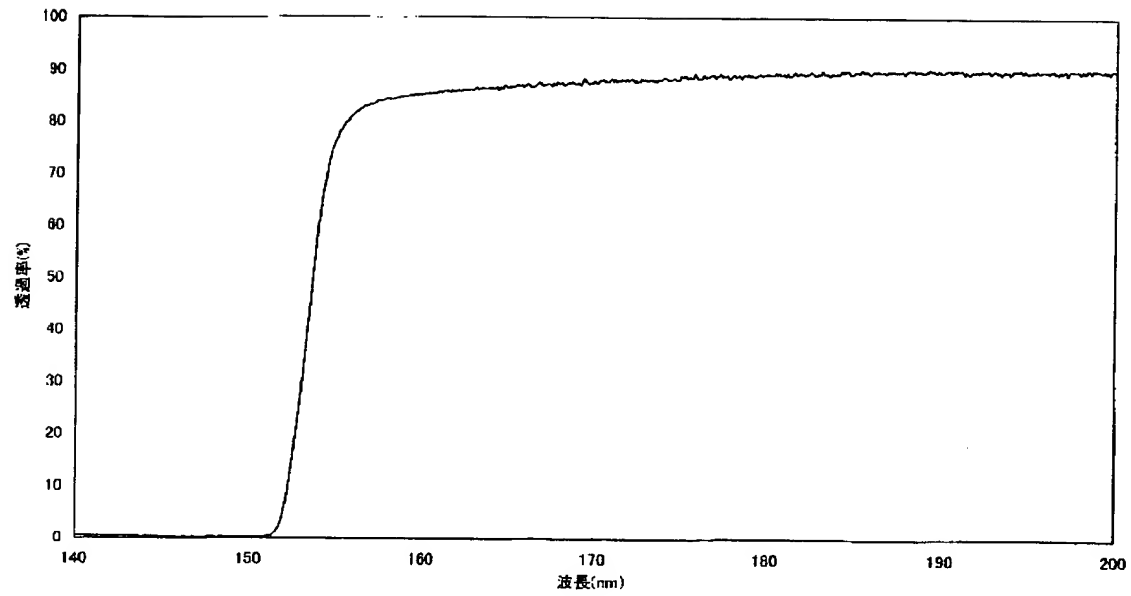
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 酸素ガス、水素ガスおよびシリカ製造原料ガスをバーナーから反応域に供給し、この反応域においてシリカ製造原料ガスの火炎加水分解によりシリカ微粒子を生成させると共に、上記反応域に回転可能に配置された基材に上記シリカ微粒子を堆積させて多孔質シリカ母材を作製し、この母材をフッ素化合物ガス含有雰囲気下で加熱・溶融ガラス化させて石英ガラスを得るフッ素含有合成石英ガラスの製造方法において、多孔質シリカ母材製造時に母材中心軸とバーナーから供給される原料炎の中心軸とのなす角度を $90^{\circ} \sim 120^{\circ}$ の範囲とすることにより、密度が $0.1 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ の値を有し、その分布が $0.1 \text{ g/cm}^3$ 以内である母材を作製し、これをガラス化することを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【効果】 本発明によれば、バーナー角度を規定して密度の均一な多孔質シリカ母材を製造し、これをフッ素化合物ガス雰囲気下でガラス化することにより、 $200 \text{ nm}$ 以下の真空紫外光に対して高い透過性を有し、かつ透過率および屈折率分布等が均一な合成石英ガラスを得ることができる。

【選択図】 な し

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名 信越化学工業株式会社